

*1/1 WPAT - ©Derwent***AN** - 1988-148553 [22]**XA** - C1988-066120**TI** - Polyoxyethylene copolymer stabilisation - by hot melting and contacting hot solid with steam contg. basic cpd.**DC** - A25**PA** - (MITN) MITSUBISHI GAS CHEM CO INC**IN** - IHA Y; MASUMOTO I; NAKAGAWA M; SUZUMORI T**NP** - 6**NC** - 6**PN** - DE3738632 A 19880526 DW1988-22 6p *
AP: 1987DE-3738632 19871113

JP63125517 A 19880528 DW1988-27

AP: 1986JP-0269525 19861114

US4814424 A 19890321 DW1989-14 7p
AP: 1987US-0120314 19871113**DE3738632** C 19921112 DW1992-46 C08G-002/28 6p

AP: 1987DE-3738632 19871113

KR9303018 B1 19930416 DW1994-20 C08G-059/30

AP: 1987KR-0012820 19871113

JP95059615 B2 19950628 DW1995-30 C08G-002/28 5p

FD: Based on JP63125517

AP: 1986JP-0269525 19861114

PR - 1986JP-0269525 19861114**IC** - C08G-002/28 C08G-059/30**AB** - DE3738632 A

Stabilisation of polyoxyethylene copolymers (I) is carried out by hot melting a crude (I) from trioxane and a cyclic ether and/or cyclic acetal to form a first (I) with a decomposition ratio (D(60)(220) of up to 2 wt.%, determined by heating 60 min. in vacuo at 220C; and then contacting the first stabilised (I) with steam contg. 0.01-5 wt.% basic cpd. (II) at a temp. of min. 100 deg. C but below the m. pt. of (I) to form a second stabilised (I).

ADVANTAGE - (I) with very good thermal stability is obtd. using much less treatment medium than usual and hence little energy to separate this. (0/0)

MC - CPI: A05-H02A A09-A01A A10-E05**UP** - 1988-22**UE** - 1988-27; 1989-14; 1992-46; 1994-20; 1995-30

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(11) DE 37 38 632 A1

(51) Int. Cl. 4:
C08G 2/28
// C08G 2/10
(C08J 3/00,
C08L 59/04)

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

14.11.86 JP P 269525/86

(71) Anmelder:

Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

(72) Erfinder:

Suzumori, Takeo; Masumoto, Isamu, Yokkaichi, JP;
Nakagawa, Mitsuo, Suzuka, JP; Iha, Yukihiro,
Yokkaichi, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zum Stabilisieren von Polyoxymethylen-Copolymeren

Ein verbessertes Verfahren zum Stabilisieren von Polyoxymethylen-Copolymeren umfaßt:

(1) Heißschmelzen eines rohen Copolymeren aus Trioxan und einem cyclischen Ether und/oder einem cyclischen Acetal unter Bildung eines ersten stabilisierten Copolymeren mit einem Zersetzungsverhältnis

(D₂₂₀⁶⁰) ,

bestimmt beim Erhitzen auf 220°C während 60 Minuten im Vakuum, von bis zu 2 Gew.-% und darauf

(2) In-Berührung-Bringen des ersten stabilisierten Copolymeren mit Dampf, der 0,01 bis 5 Gew.-% einer basischen Verbindung enthält, bei einer Temperatur von mindestens 100°C, jedoch nicht über dem Schmelzpunkt des Copolymeren, unter Bildung eines zweiten stabilisierten Copolymeren.

DE 37 38 632 A1

DE 37 38 632 A1

I Patentansprüche

1. Verfahren zum Stabilisieren von Polyoxymethylen-Copolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man

- (1) ein rohes Copolymeres aus Trioxan und einem cyclischen Ether und/oder einem cyclischen Acetal heiß-schmilzt unter Bildung eines ersten stabilisierten Copolymeren mit einem Zersetzungsvorhältnis (D_{Zn}^{v}), bestimmt durch Erhitzen auf 220°C während 60 Minuten im Vakuum, von bis zu 2 Gew.-%, und darauf
 (2) das erste stabilisierte Copolymeren in Berührung bringt mit Dampf, der 0,01 bis 5 Gew.-% einer basischen Verbindung enthält, bei einer Temperatur von mindestens 100°C, jedoch nicht über dem Schmelzpunkt des Copolymeren, unter Bildung eines zweiten stabilisierten Copolymeren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Heiß-Schmelzen in Stufe (1) bei einer Temperatur von 190 bis 240°C durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das in Stufe (1) erzeugte erste stabilisierte Polymere ein Zersetzungsvorhältnis (D_{Zn}^{v}) von 0,15 bis 1 Gew.-% aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Heiß-Schmelzen in Stufe (1) ausführt unter Verwendung einer Heiß-Schmelzvorrichtung in Form einer Kombination aus einem mit Entlüftung versehenen Extruder mit einer oder mehreren Schnecken und einem die Oberfläche erneuernden Mischer.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Wasser oder einen Alkohol in den Verbindungsbereich zwischen dem Extruder und dem die Oberfläche erneuernden Mischer oder in den die Oberfläche erneuernden Mischer einbringt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dampfbehandlung in Stufe (2) bei einer Temperatur von 100 bis 150°C durchführt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dampfbehandlung in Stufe (2) mit Dampf, der 0,05 bis 0,5 Gew.-% der basischen Verbindung enthält, durchführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das in Stufe (2) erzeugte zweite stabilisierte Copolymeren ein Zersetzungsvorhältnis (D_{Zn}^{v}) von 0,03 bis 0,2 Gew.-% aufweist.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Verfahren zum Stabilisieren eines Polyoxymethylen-Copolymeren.

Polyoxymethylen ist ein nützlicher technischer Kunststoff, der aufgrund seiner ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften auf verschiedenen Gebieten weitverbreitete Verwendung findet.

Ein Polyoxymethylen-Copolymeres wird hergestellt durch Copolymerisieren von Trioxan als Haupt-Ausgangsmaterial und einem cyclischen Ether oder einem

Acetal unter der Einwirkung eines kationischen Katalysators. Das bei der Polymerisation erhaltene rohe Copolymeren weist am Molekülende die

5 $-(\text{OCH}_2)_n-\text{OH}$ -Gruppe

auf. Beim Zersetzen unterliegt diese endständige Gruppe der "Reißverschluß-Zersetzung", und es werden nacheinander CH_2O -Gruppen freigesetzt. Infolgedessen kann das erhaltene rohe Copolymeren nicht direkt als Formmasse verwendet werden, sondern muß vorher einer Stabilisierungsbehandlung der nichtstabilen bzw. -beständigen Endgruppen unterworfen werden. Bekannte Verfahren zum Stabilisieren des rohen Polyoxymethylen-Copolymeren schließen beispielsweise die Acetylierung, Veretherung oder Urethanisierung der Endgruppen ein und die Entfernung der unbeständigen Teile oder Bereiche des rohen Copolymeren durch Zersetzung, bis Oxyalkyleneinheiten des in der Molekülkette enthaltenen Comonomeren die Enden der Moleküllkette bilden. Bei unzureichender Stabilisierungsbehandlung jedoch neigt die Qualität der Formkörper aus dem behandelten Copolymeren dazu, schlechter zu werden. Ein anderer Nachteil liegt darin, daß das Copolymeren dazu neigt, sich beim Verformen zu zersetzen und daß die Zersetzungprodukte sich auf bzw. in der Form absetzen können. Infolgedessen ist eine genaue und vollständige Stabilisierung sehr wichtig, um ein Polyoxymethylen-Copolymeres guter Qualität zu erhalten.

30 In den JP-PS 11 627/1965 und 11 450/1983 und in der JP-OS 63 216/1985 werden verbesserte Verfahren zum Stabilisieren von Polyoxymethylen-Copolymeren beschrieben.

In der JP-PS 11 627/1965 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem ein Polyoxymethylen-Copolymeres mit einem hauptsächlich aus Wasser bestehenden Dampf behandelt wird. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die verwendete Vorrichtung wenig korrodiert wird, die Abtrennung des Copolymeren einfach ist und die Menge der Behandlungsflüssigkeit klein sein kann. Andererseits ist, da das rohe Polymere direkt mit dem Dampf behandelt wird, die Stabilisierungsbehandlung nicht ausreichend und es sollte eine zusätzliche Stabilisierungsbehandlung durchgeführt werden.

45 In der JP-OS 63 216/1985 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem zunächst das Polyoxymethylen-Copolymeren einer Schmelzbehandlung unterworfen und dann das behandelte Copolymeren mit einem inertem flüssigen Medium behandelt wird. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß das Copolymer zu einem hohen Ausmaß stabilisiert werden kann. Ein Nachteil ist jedoch, daß das Copolymer von dem flüssigen Medium abgetrennt werden muß und daß die Menge der Behandlungsflüssigkeit groß ist, weil das Copolymer als Aufschwemmung gehandhabt wird. Die verbrauchte Behandlungsflüssigkeit bei diesem Verfahren enthält

Ameisensäure, nichtumgesetztes Trioxan und Polyoxymethylen-Oligomere zusätzlich zu Formaldehyd. Ist das Verhältnis bzw. der Anteil der bei der Schmelzbehandlung entfernten unbeständigen Teile oder Bereiche relativ gering, so lösen sich große Mengen der obigen Komponenten in der Behandlungsflüssigkeit nach der Behandlung. Infolgedessen müssen Formaldehyd oder Trioxan abgetrennt und mit Mitteln wie Destillation zurückgewonnen werden. Die Zurückgewinnung erfordert einen überaus großen Energieaufwand, und wenn die Menge der Behandlungsflüssigkeit groß ist, nehmen die Energiekosten (entsprechend) zu. Ist der Anteil an

unbeständigen Teilen oder Bereichen, die bei der Schmelzbehandlung zu Beginn entfernt werden, relativ hoch und die Konzentrationen der obengenannten, in der Behandlungsflüssigkeit gelösten Komponenten niedrig, so kann die Behandlungsflüssigkeit ohne Rückgewinnung der obigen Komponenten verworfen werden. In diesem Falle muß jedoch eine große Menge der verbrauchten Behandlungsflüssigkeit behandelt werden, bis sie nicht mehr die Umwelt verschmutzt. Dies erfordert ebenfalls hohe Kosten. Infolgedessen liegt bei der Durchführung eines hochwirksamen Stabilisierungsverfahrens in industriell vorteilhafter Weise zu geringen Kosten das Problem darin, daß bzw. wie die unbeständigen Bereiche wirksam mit einer möglichst geringen Menge an Behandlungsflüssigkeit entfernt werden.

In der JP-PS 11 450/1983 wird ein Verfahren zum Stabilisieren eines Polyoxymethylen-Copolymeren in industriell vorteilhafter Weise beschrieben durch direkte Wärmebehandlung ohne Verwendung eines Lösungsmittels oder ähnlichem. Dieses Verfahren wurde von den Erfindern der vorliegenden Erfindung entwickelt.

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zum Stabilisieren eines Polyoxymethylen-Copolymeren.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Stabilisierungsverfahrens, das zu einem Polyoxymethylen-Copolymeren mit sehr guter Wärmestabilität führt.

Noch ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens, mit dem ein in hohem Maße stabilisiertes Polyoxymethylen-Copolymeres industriell vorteilhaft hergestellt werden kann mittels Schmelzbehandlung und Dampfbehandlung mit Dampf, dessen Menge, gerechnet als Flüssigkeitsmenge, gering ist.

Weitere Ziele der Erfindung und ihre Vorteile gehen aus der folgenden Beschreibung hervor.

Erfindungsgemäß wird die gestellte Aufgabe gelöst mit Hilfe eines verbesserten Verfahrens zum Stabilisieren eines Polyoxymethylen-Copolymeren, das umfaßt:

(1) Heiß-Schmelzen eines rohen Copolymeren aus Trioxan und einem cyclischen Ether und/oder einem cyclischen Acetal unter Bildung eines ersten stabilisierten Copolymeren mit einem Zersetzungsvorhältnis (D_{220}^{st}), bestimmt durch Erhitzen des Copolymeren auf 220°C während 60 Minuten im Vakuum, von bis zu 2 Gew.-%, und darauf

(2) In-Berührung-Bringen des ersten stabilisierten Copolymeren mit Dampf, der 0,01 bis 5 Gew.-% einer basischen Verbindung enthält, bei einer Temperatur von mindestens 100°C, jedoch nicht über dem Schmelzpunkt des Copolymeren unter Bildung eines zweiten stabilisierten Copolymeren.

Das Polyoxymethylen-Copolymer, das mit Hilfe des erfundungsgemäßen Verfahrens stabilisiert werden soll, ist ein Copolymer aus Trioxan und einem cyclischen Ether und/oder einem cyclischen Acetal.

Bevorzugte Beispiele für den cyclischen Ether und/oder das cyclische Acetal sind Ethylenoxid, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan.

Das Polyoxymethylen-Copolymer, das stabilisiert werden soll, enthält vorzugsweise 0,4 bis 40 Mol.-%, insbesondere 0,4 bis 10 Mol.-% Oxyalkyleneinheiten, die von dem cyclischen Ether und/oder dem cyclischen Acetal abgeleitet sind.

Dieses Polyoxymethylen-Copolymer kann herge-

stellt werden durch Copolymerisieren von Trioxan mit dem cyclischen Ether oder dem cyclischen Acetal in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators. Bortrifluorid oder sein Komplex wird hauptsächlich als Polymerisationskatalysator verwendet. Da das durch diese Polymerisationsreaktion erhaltene Copolymeren den Katalysator enthält, muß der Katalysator vollständig deaktiviert werden durch Waschen des Polymeren mit einer Waschflüssigkeit, die ein neutralisierendes Mittel enthält, oder durch Zugabe einer tertiären Phosphinverbindung. Die Deaktivierung des Katalysators durch Zugabe einer tertiären Phosphinverbindung ist in der JP-PS 42 085/1980 beschrieben.

Der Anteil an unbeständigen Teilen oder Bereichen im Copolymeren, in dem der Katalysator neutralisiert und ausgewaschen oder deaktiviert worden ist, wird durch das Zersetzungsvorhältnis (D_{220}^{st}) gemessen, das durch Erhitzen des Copolymeren auf 220°C in einem Vakuum von 2,7 bis 4 mbar während 60 Minuten bestimmt wird.

Vorteilhafterweise weist das Polyoxymethylen-Copolymer, das in Stufe (1) der Erfindung stabilisiert werden soll, einen D_{220}^{st} -Wert von beispielsweise 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 8 Gew.-% auf.

Die Schmelzbehandlungsstufe (1) des erfundungsgemäßen Verfahrens kann ausgeführt werden unter Verwendung eines Extruders mit Entlüftung und einer oder mehreren Schnecken oder, wie in der eigenen JP-PS 11 450/1983 beschrieben, durch eine Kombination eines Extruders mit Entlüftung mit einem Mischer vom die Oberfläche erneuernden Typ. Die Temperatur, bei der die Schmelzbehandlung durchgeführt wird, liegt üblicherweise bei 190 bis 240°C.

Ein Stabilisator kann bei der Schmelzbehandlung zugegeben werden, um das Aufbrechen der Hauptkette des Oxymethylen-Copolymeren zu verhindern und eine Formmasse guter Qualität zu erhalten. Alle beliebigen bekannten Stabilisatorverbindungen können verwendet werden. Kombinationen aus (1) mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxiden, Salzen anorganischer Säuren und carbonsauren Salzen und Alkoxyden von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen, (2) mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stickstoff enthaltenden, hochmolekularen Verbindungen und aminsubstituierten Triazinen, und (3) sterisch gehinderten Phenolen werden besonders bevorzugt. Stabilisatoren, die so zusammengesetzt sind, werden beispielsweise in den JP-OS 78 256/1978 und 18 640/1981 beschrieben.

Zum Zeitpunkt der Schmelzbehandlung kann Wasser oder ein Alkohol zugegeben werden in einer Menge von 2 bis 25%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, um die Zersetzung der unbeständigen Bereiche zu beschleunigen. Vorteilhafterweise wird Wasser oder der Alkohol verwendet bei einer Kombination aus einem Extruder und einem Mischer vom die Oberfläche erneuernden Typ und dem Verbindungsteil zwischen dem Extruder und dem die Oberfläche erneuernden Mischer oder dem die Oberfläche erneuernden Mischer zugesetzt, um Beschädigungen der Vorrichtung möglichst gering zu halten. Anders als der Extruder gestattet der die Oberfläche erneuernde Mischer eine relativ breite Auswahl an Werkstoffen, aus denen er hergestellt wird, und es können korrosionsbeständige Werkstoffe gewählt werden.

Das Copolymer wird nach der Schmelzbehandlung erneut verfestigt durch Abkühlung unter Bildung eines ersten stabilisierten Copolymeren. Das erste stabilisier-

te Copolymer hat einen D_{20}^{40} -Wert von bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,15 bis 1 Gew.-% und insbesondere von 0,15 bis 0,5 Gew.-%.

Erst nachdem die Schmelzbehandlung soweit ausgeführt worden ist, daß der D_{20}^{40} -Wert bis auf 2 Gew.-% abgenommen hat, kann die Dampfbehandlung in der nächsten Stufe so wirken, daß man ein Produkt mit guter Wärmestabilität erhält.

Bei dem ersten stabilisierten Copolymeren beträgt die Menge an erzeugtem Formaldehyd, bestimmt durch das weiter unten beschriebene Verfahren, vorzugsweise 0,25 bis 1,5 Gew.-%.

Das erste stabilisierte Copolymer wird pelletiert zu einer Teilchengröße von 2 bis 3 mm. Die Pellets dieser Größe werden vorteilhafterweise in der nächsten Dampfbehandlungsstufe (2) eingesetzt.

In der nächsten Stufe (2) wird das erste stabilisierte Copolymer in Berührung mit Dampf gebracht, der 0,01 bis 5 Gew.-% einer basischen Verbindung enthält, bei einer Temperatur von mindestens 100°C, jedoch nicht über dem Schmelzpunkt des Copolymeren.

Beispiele für die basischen Verbindungen sind Ammoniak und Mono-, Di- oder Trialkylamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, wie Triethylamin, Diethylamin oder Tributylamin.

In der Stufe (2) wird vorzugsweise Dampf verwendet, der 0,05 bis 0,5 Gew.-% der basischen Verbindung enthält.

Die Dampfbehandlung wird bei einer Temperatur von mindestens 100°C, jedoch nicht über der Schmelztemperatur des Copolymeren ausgeführt. Wünschenswerterweise wird die Dampfbehandlung bei einer solchen Temperatur innerhalb des angegebenen Bereiches ausgeführt, bei der die Pellets nicht aneinander haften bzw. kleben bleiben. Die bevorzugte Dampfbehandlungstemperatur beträgt 100 bis 150°C.

Bei der Dampfbehandlung wird ein solcher Druck eingehalten, daß die Temperatur des Dampfes bei dem beabsichtigten Wert gehalten werden kann. Zu diesem Zwecke kann überhitzter Dampf Verwendung finden. Die Berührungszeit ist je nach der Temperatur verschieden, beträgt üblicherweise 10 Minuten bis mehrere Stunden. Die bevorzugte Dampfmenge macht etwa das 0,1- bis 3fache des Gewichtes des Copolymeren aus. Ein wichtiges Merkmal der Erfindung ist, daß die Menge des Behandlungsdampfes (Medium) sehr gering ist. Nach seiner Verwendung zur Behandlung des Copolymeren wird der Dampf, wenn erforderlich, in einen Wärmeaustauscher geführt und kondensiert. Wird eine große Menge an Copolymerem behandelt, kann die Wärmeenergie, wenn erforderlich, durch Erzeugen von Heißwasser oder Dampf mit einem geringeren Druck als bei dem für die Behandlung verwendeten Dampf im Wärmeaustauscher zurückgewonnen werden. Die kondensierte Flüssigkeit wird, wenn erforderlich, in eine Stufe zur Rückgewinnung von Formaldehyd usw. geführt. Üblicherweise kann sie behandelt werden, um sie zu entgiften, und dann verworfen werden.

Die Stufe (2) des erfundsgemäßen Verfahrens ergibt als Produkt ein zweites stabilisiertes Copolymeres.

Das zweite stabilisierte Copolymer hat einen D_{20}^{40} -Wert von vorzugsweise bis zu 0,3 Gew.-%, insbesondere von 0,03 bis 0,2 Gew.-%.

Das zweite stabilisierte Copolymer weist eine erzeugte Menge von Formaldehyd von vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 0,3 Gew.-% auf.

Erfundsgemäß wird ein in hohem Maße stabilisiertes Polyoxymethylen-Copolymer erhalten unter Ein-

satz einer viel geringeren Menge eines Behandlungsmediums als bei den gebräuchlichen bzw. bekannten Verfahren. Es wird daher keine große Energiemenge benötigt, um das Behandlungsmittel abzutrennen. In dieser Hinsicht ist das erfundsgemäße Verfahren in der industriellen Praxis besonders vorteilhaft.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfundsgemäße Verfahren. Die Grenzviskosität, D_{20}^{40} und die Menge an erzeugtem Formaldehyd (erzeugte Formaldehydmenge) wurden entsprechend den folgenden Methoden bzw. Verfahren gemessen bzw. bestimmt.

Grenzviskosität

15 Gemessen bei 60°C in p-Chlorphenol, enthaltend 2 Gew.-% α -Pinen (Einheit: dl/g).

D_{20}^{40}

Die Zersetzungsraten (Gew.-%), wenn das Copolymer während 60 Minuten auf 220°C unter einem Vakuum von 2,7 bis 4 mbar erhitzt wurde.

Erzeugte Formaldehydmenge

25 Das Copolymer (0,5 g) wurde in ein Glasteströhrchen mit ca. 50 ml Inhalt gegeben. Das Innere des Teströhrchens wurde mit Stickstoff gespült, dann wurde das Röhrchen dicht verschlossen bzw. zugeschmolzen. Das Teströhrchen wurde während 60 Minuten auf 227°C erhitzt. Formaldehyd im Stickstoff wurde quantitativ mittels Gaschromatographie bestimmt, und die Gew.-% Formaldehyd, bezogen auf das Copolymer, berechnet.

Bezugsbeispiel 1

Herstellung eines rohen Polyoxymethylen-Copolymeren

40 Es wurde ein Reaktionsapparat für kontinuierliche Polymerisation folgender Bauart verwendet.

Ein Mischer, bestehend aus einem langen Gehäuse mit einem Mantel darum, einem Paar Wellen bzw. Schafte, angeordnet im Gehäuse, und zahlreiche elliptische Platten, die so ausgebildet waren, daß sie ineinandergreifen und in den jeweiligen Wellen bzw. Schafte eingesetzt waren, wobei die Langend-Bereiche der elliptischen Platten in der Lage waren, die Innenfläche des Gehäuses und die Oberflächen der ineinandergreifenden elliptischen Platten zu säubern, wurde als Polymerisationsapparat für die erste Stufe verwendet. Eine horizontale Rührvorrichtung mit einem langen Gehäuse mit einem Mantel darum, mit einem Paar Schafte oder Wellen, angeordnet im Gehäuse, und Rührflügeln bzw. -schaufeln, geeignet für Pulvermischen, jedoch ohne Selbstreinigungseigenschaft, befestigt an den Wellen bzw. Schafte, wurde direkt mit dem Polymerisationsapparat für die erste Stufe verbunden und als Polymerisationsapparat für die zweite Stufe verwendet.

60 Mit dem Polymerisationsapparat für die zweite Stufe wurde weiterhin direkt eine andere horizontale Rührvorrichtung des gleichen Typs verbunden. Ein Deaktivierungsmittel für einen Polymerisationskatalysator wurde in diese horizontale Rührvorrichtung injiziert, so daß sie kontinuierlich mit dem rohen Polymerpulver vermischt werden konnte.

Trioxan, enthaltend 2,5 Gew.-% Ethylenoxid, wurde in den Polymerisationsapparat für die erste Stufe einge-

führt, und 0,10 mMol, je Mol Trioxan, Bortrifluorid-diethyletherat wurde zugegeben. Die Polymerisationsstemperatur wurde auf 85°C eingestellt, und die Monomeren wurden copolymerisiert. Das Copolymerisations-Reaktionsgemisch, enthaltend 20% nichtumgesetzte Monomere, wurde in den Polymerisationsapparat für die zweite Stufe eingespeist. Die Temperatur wurde auf 50°C eingestellt, und die Copolymerisationsreaktion wurde zu Ende geführt. Das Reaktionsgemisch wurde in die oben beschriebene weitere horizontale Rührvorrichtung geschickt und mit Benzollösung vermischt, die 0,2 mMol Triphenylphosphin je Mol bei der Copolymerisation verwendetes Trioxan enthielt. Das rohe Copolymer wurde im Vakuum bei 60°C während 10 Stunden getrocknet. Das erhaltene rohe Copolymer wies eine Grenzviskosität von 1,45 dl/g und einen D_{20}^{g} -Wert von 6,0% auf.

Beispiel 1

(a) Schmelzbehandlung

Zu dem rohen Copolymeren, das im Bezug Beispiel 1 erhalten worden war, wurden 0,1% Calciumhydroxid, 0,2% Melamin und 0,6% 2',2'-Methylen-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol) als Stabilisatoren zugegeben (die gleichen Stabilisatoren wurden in den folgenden Beispielen verwendet). Das Gemisch wurde in einen Einschnecken-Extruder mit Entlüftung eingespeist und bei 200°C unter Entgasen schmelzextrudiert. Dieses rohe Copolymer hatte einen D_{20}^{g} -Wert von 3,0%. Das aus dem Extruder austretende rohe Copolymer wurde unmittelbar in den oberflächenerneuernden Mischer eingespeist und bei 215°C und 267 mbar unter Entgasen gemischt. Die Verweilzeit im Mischer betrug etwa 20 Minuten. Das aus dem Mischer austretende Copolymer wurde abgekühlt und verfestigt und zu einer Teilchengröße von 2 bis 3 mm pelletisiert. Die Grenzviskosität des erhaltenen Copolymeren betrug 1,46 dl/g, der D_{20}^{g} -Wert 0,30% und die erzeugte Formaldehydmenge 0,52%.

(b) Dampfbehandlung

In einem mit Rührer versehenen Druckreaktor wurden 100 Gewichtsteile des nach der Schmelzbehandlung erhaltenen Copolymeren aufgegeben und Dampf, enthaltend 0,1 Gew.-% Ammoniak, in einen oberen Bereich des Reaktors mit einer Geschwindigkeit von 50 Gew.-Teilen je Stunde zugeführt. Die Reaktortemperatur wurde bei 140°C gehalten. Nach einstündigem Einspeisen von Dampf wurde die Dampzfzufuhr gestoppt und der Druck im Reaktorinneren auf Atmosphärendruck zurückgeführt. Luft von 100°C wurde durch den Reaktor geführt, um das Copolymer zu trocknen. Das erhaltene Copolymer wies eine Grenzviskosität von 1,46 dl/g, einen D_{20}^{g} -Wert von 0,10% auf, und die erzeugte Formaldehydmenge betrug 0,18%.

Der aus dem Reaktor austretende Dampf wurde in einen Wärmeaustauscher geführt, und etwa 50 Teile Kondensflüssigkeit wurden erhalten. Die Menge an Formaldehyd in der kondensierten Flüssigkeit, gaschromatographisch bestimmt, betrug 0,35%.

Beispiel 2

Das gleiche Copolymer, wie bei der Schmelzbehandlung (a) des Beispiels 1 erhalten, wurde der gleichen

Dampfbehandlung wie in Beispiel 1 unterworfen unter Verwendung von Dampf, der 0,1 Gew.-% Triethylamin enthielt. Das erhaltene Copolymer wies eine Grenzviskosität von 1,46 dl/g auf, der D_{20}^{g} -Wert betrug 0,08% und die Formaldehydmenge 0,16%.

Beispiel 3

Es wurde die gleiche Copolymerisation wie im Bezug Beispiel 1 durchgeführt. Nach der Copolymerisation wurden die Stabilisatoren zu dem rohen Copolymeren gegeben. Das Gemisch wurde in einen Doppelschnecken-Extruder mit Entlüftung eingespeist und bei 210°C schmelzextrudiert unter Entgasen über die Entlüftungsöffnung. Das erhaltene Copolymer hatte einen D_{20}^{g} -Wert von 1,0%. Unmittelbar darauf wurde das Copolymer in einen oberflächenerneuernden Mischer eingespeist und mit einer Verweilzeit von 20 Minuten wie im Beispiel 1 gemischt.

Erhalten wurde ein Copolymeres mit einer Grenzviskosität von 1,46 dl/g, einem D_{20}^{g} -Wert von 0,20% und einer erzeugten Formaldehydmenge von 0,35%.

Das erhaltene Copolymer wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 mit Dampf behandelt, der 0,1 Gew.-% Triethylamin enthielt. Die Grenzviskosität des erhaltenen Copolymeren betrug 1,46 dl/g, der D_{20}^{g} -Wert 0,07% und die erzeugte Formaldehydmenge 0,15%.

Vergleichsbeispiel 1

Ein Copolymeres mit einem D_{20}^{g} -Wert von 3,0%, extrudiert aus einem Extruder mit Entlüftung in der gleichen Weise wie im Beispiel 1, wurde abgekühlt und verfestigt und pelletisiert auf eine Teilchengröße von 2 bis 3 mm. Das Copolymer wurde ohne die Schmelzbehandlung in gleicher Weise wie im Beispiel 1 mit Dampf behandelt. Das erhaltene Copolymer wies eine Grenzviskosität von 1,45 dl/g auf, der D_{20}^{g} -Wert betrug 0,63% und die erzeugte Formaldehydmenge 1,02%.

Bezugsbeispiel 2

Trioxan, das 2,8 Gew.-% 1,3-Dioxolan enthielt, wurde in den gleichen Polymerisationsapparat für die erste Stufe eingespeist wie im Bezug Beispiel 1, und 0,001 Gew.-Teil, je Gew.-Teil Trioxan, Methylal als Molekulargewichtsregler und 0,10 mMol, je Mol Trioxan, Bortrifluorid-Diethyletherat wurden zugegeben. Die Polymerisationsstemperatur wurde auf 80°C eingestellt, und die Monomeren wurden copolymerisiert. Der Polymerisationsapparat für die zweite Stufe und die Rührvorrichtung zum Deaktivieren des Katalysators wurden in der gleichen Weise betrieben wie im Bezug Beispiel 1. Das rohe Copolymer wurde im Vakuum bei 60°C während 10 Stunden getrocknet. Das erhaltene rohe Copolymer wies eine Grenzviskosität von 1,10 dl/g auf, der D_{20}^{g} -Wert betrug 7,0%.

Beispiel 4

Die Stabilisatoren wurden zu dem rohen, im Bezug Beispiel 2 erhaltenen Copolymeren gegeben und das Gemisch in einen Einschnecken-Extruder mit Entlüftung eingespeist und in gleicher Weise wie im Beispiel 1 schmelzextrudiert. Der D_{20}^{g} -Wert des rohen Copolymeren betrug 3,6%. Das rohe Copolymer wurde in einen die Oberfläche erneuernden Mischer eingebracht, und zu diesem Zeitpunkt wurden 4 Gew.-%, bezogen auf das

rohe Copolymeren, einer 2 gew.-%igen wäßrigen Triethylaminlösung in dem Verbindungsteil zwischen Extruder und Mischer zugegeben. Während der Mischer unter leicht verminderter Druck gehalten wurde, wurden das Copolymeren und die Stabilisatoren bei 210°C 5 bei einer Verweilzeit von etwa 25 Minuten gemischt. Das erhaltene Copolymeren wies eine Grenzviskosität von 1,10 dl/g auf, einen D_{20}^{20} -Wert von 0,18%, und die erzeugte Formaldehydmenge betrug 0,30%.

Das Copolymeren wurde der gleichen Dampfbehandlung wie in Beispiel 2 unterworfen unter Verwendung des gleichen Druckreaktors wie in Beispiel 1. Erhalten wurde ein Copolymeres mit einer Grenzviskosität von 1,10 dl/g, einem D_{20}^{20} -Wert von 0,05% und einer erzeugten Formaldehydmenge von 0,13%. Es wurde keine 15 Korrosion in dem Mischer vom oberflächenerneuernden Typ beobachtet.

Vergleichsbeispiel 2

Das in Beispiel 4 erhaltene rohe Copolymeren mit einem D_{20}^{20} -Wert von 3,6% nach dem Schmelzextrudieren wurde direkt gekühlt und verfestigt und auf eine Teilchengröße von 2 bis 3 mm pelletisiert, ohne daß es in den oberflächenerneuernden Mischer eingebracht werden wäre. Die Pellets wurden der gleichen Dampfbehandlung wie im Beispiel 4 unterworfen. Erhalten wurde ein Copolymeres mit einer Grenzviskosität von 1,09 dl/g, einem D_{20}^{20} -Wert von 0,80% und einer erzeugten Formaldehydmenge von 1,43%. 30

Beispiel 5

Die Stabilisatoren wurden zu dem rohen, im Bezugss Beispiel 2 erhaltenen Copolymeren gegeben, und das 35 Gemisch in einen Doppelschnecken-Extruder mit Entlüftung eingespeist und unter Entgasen bei 210°C schmelzextrudiert, worauf man ein Copolymeres mit einem D_{20}^{20} -Wert von 0,73 erhielt. Das Copolymeren wurde 40 der gleichen Dampfbehandlung wie in Beispiel 1 unterworfen, worauf ein Copolymeres mit einer Grenzviskosität von 1,11 dl/g, einem D_{20}^{20} -Wert von 0,18% und einer erzeugten Formaldehydmenge von 0,28% erhalten wurde. 45

Vergleichsbeispiel 3

Das gleiche rohe Polymere wie in Beispiel 5 wurde aus einem Doppelschnecken-Extruder mit Entlüftung bei 195°C unter Entgasen schmelzextrudiert zu einem 50 Copolymeren mit einem D_{20}^{20} -Wert von 2,7%. Dieses Copolymeren wurde der gleichen Dampfbehandlung wie im Beispiel 5 unterworfen und ergab ein Copolymeres mit einer Grenzviskosität von 1,10 dl/g, einem D_{20}^{20} -Wert von 0,78% und einer erzeugten Formaldehydmenge von 55 1,23%.